

# NOVEL FLUORINE-CONTAINING AROMATIC DIAMINE AND PRODUCTION THEREOF

Publication number: JP1246247

Publication date: 1989-10-02

Inventor: MARUTA TOSHIMICHI; FUKUI AKIHIRO

Applicant: CENTRAL GLASS CO LTD

Classification:

- international: C07C213/02; C07C217/90; C08G69/40; C08G69/42; C08G73/10; C08G73/14; B01J23/44; C07B61/00; C07C213/00; C07C217/00; C08G69/00; C08G73/00; B01J23/44; C07B61/00; (IPC1-7): C07C89/00; C07C93/14; C08G69/40; C08G69/42; C08G73/10; C08G73/14

- european:

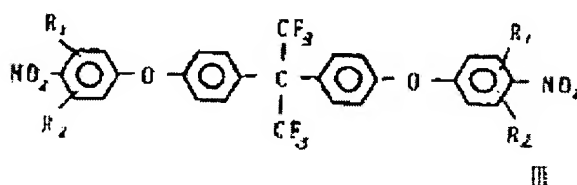
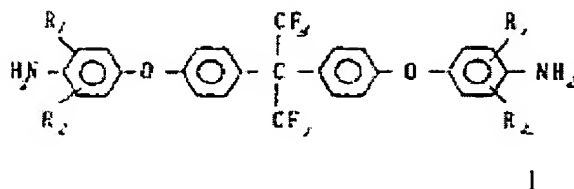
Application number: JP19870301783 19871130

Priority number(s): JP19870301783 19871130

Report a data error here

## Abstract of JP1246247

NEW MATERIAL: A fluorine-containing aromatic diamine shown by formula I (R<sub>1</sub> and R<sub>2</sub> are 1-10C perfluoroalkyl or H and a case wherein R<sub>1</sub>=R<sub>2</sub>=H is omitted). EXAMPLE: 2,2-Bis[(4-amino-2 trifluoromethylphenoxy)phenyl] hexafluoropropane. USE: Useful as a basic component of polyimide, polyamide, etc. A polymer obtained from the diamine has excellent heat resistance, can improve water vapor resistance and reduce permittivity and is extremely useful. PREPARATION: 2,2-Bis(4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane is condensed with a nitrobenzene shown by formula II (X is halogen) in an aprotic solvent in the presence of a base to give a dinitro compound shown by formula III. Then the compound shown by formula III is reduced to give a compound shown by formula I.



⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-246247

⑤ Int. Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 平成1年(1989)10月2日
C 07 C 93/14		7457-4H	
		7457-4H	
// C 08 G 69/40	NSP	B-7038-4J	
69/42	NSN	A-7038-4J	
73/10	NTF	8830-4J	
	1 0 1		
73/14	NTJ	8830-4J	審査請求 未請求 発明の数 2 (全5頁)

⑭ 発明の名称 新規な含フッ素芳香族ジアミンおよびその製造方法

⑮ 特 願 昭62-301783

⑯ 出 願 昭62(1987)11月30日

⑰ 発 明 者 丸 田 順 道 埼玉県川越市大字今福1672-1-516

⑱ 発 明 者 福 井 章 博 埼玉県上福岡市南台1-6-8

⑲ 出 願 人 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

⑳ 代 理 人 弁理士 坂本 栄一

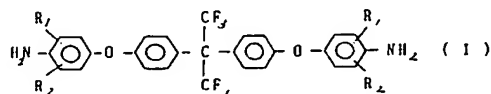
# 明 細 書

## 1. 発明の名称

新規な含フッ素芳香族ジアミンおよびその製造方法

## 2. 特許請求の範囲

### (1) 一般式



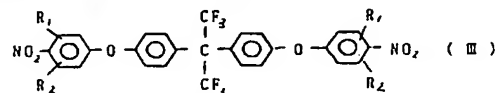
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数1-10のパーフルオロアルキル基または水素であって、 $R_1=R_2=H$ でない)で表わされる新規な含フッ素芳香族ジアミン。

### (2) 2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと一般式

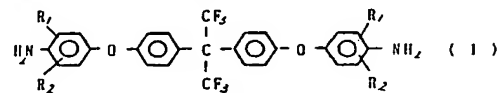


(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は一般式(I)の場合と同じ意味であってXはハロゲン原子である)で表わされる

ニトロベンゼン類を非プロトン性溶媒中、塩基の存在下で縮合させて一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は一般式(I)の場合と同じ意味である)で表わされるジニトロ化合物を得、ついで還元することを特徴とする一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数1-10のパーフルオロアルキル基または水素であって、 $R_1=R_2=H$ でない)で表わされる新規な含フッ素芳香族ジアミンの製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、新規な含フッ素芳香族ジアミンに関するものである。

ジアミンは縮重合高分子材料のモノマーとして

## 特開平1-246247(2)

重要な化合物であり、ポリイミド、ポリアミド、あるいはポリアミドイミドなどの塩基成分として用いられる。殊に全芳香族縮合高分子材料は、耐熱性を要求される構造材料・電子材料などとして注目されており、これらへのパーフルオロアルキル基の導入は耐湿性の向上、誘電率の低下をもたらすことから、特に電子材料用途には好ましい物性の付与が期待できる。本発明は上記観点からなされたもので、パーフルオロアルキル基を置換基として有する新規な芳香族ジアミンを提供するものである。

## 〔従来技術〕

従来、パーフルオロアルキル基を置換基として有する含フッ素芳香族ジアミンについては知られていない。

## 〔問題点を解決するための手段〕

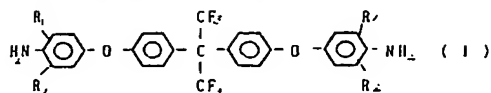
本発明は、ポリイミド、ポリアミド、などの塩基成分として有用な化合物について検討の結果パーフルオロアルキル基を置換基として有する新規な含フッ素芳香族ジアミンを得、本発明に至った。

(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は一般式(Ⅱ)の場合と同じである)で表わされるジニトロ化合物を還元することにより得ることができる。

ここで用いられるニトロベンゼン類(Ⅱ)は、4-ハロゲン-2-パーフルオロアルキルニトロベンゼン、4-ハロゲン-3-パーフルオロアルキルニトロベンゼン、4-ハロゲン-2,5-ビスパーフルオロアルキルニトロベンゼンであって、具体的には4-クロロ-3-トリフルオロメチルニトロベンゼン、4-クロロ-3-ノナフルオロプロチルニトロベンゼン、4-クロロ-2-トリフルオロメチルニトロベンゼン、4-クロロ-2-ノナフルオロプロチルニトロベンゼン、4-クロロ-2,5-ビストリフルオロメチルニトロベンゼン等が例示できる。使用量は、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンに対して1.05-1.2倍モルであることが好ましい。

使用される塩基としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、炭酸水素塩、水素化物などであって、具体的には水酸化ナトリウム、水酸化カリウ

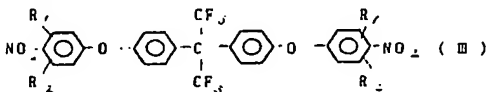
すなわち本発明は、一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数1-10のパーフルオロアルキル基または水素であって、 $R_1=R_2=H$ でない)で表わされる新規な含フッ素芳香族ジアミンであり、このものは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンを塩基の存在下に一般式



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$ は炭素数1-10のパーフルオロアルキル基又は水素であって $R_1=R_2=H$ でなく、 $X$ はハロゲン原子である)で表わされるニトロベンゼン類と非プロトン性溶媒中で縮合させて得られる一般式



ム、水酸化リチウム、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素ナトリウム、水素化ナトリウムなどが例示できる。塩基の量は2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンに対して1-5倍当量好ましくは1-3倍当量である。

使用される非プロトン性極性溶媒としては、アミド、スルホキシド、スルホン、ニトリルなどであって、具体的にはN-メチルホルムアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ジメチルスルホン、スルホラン、1-メチル-2-ピロリジノン、ベンゾニトリルなどが例示できる。溶媒の量は原料に対して1-10重量倍が用いられる。

反応方法としては、塩基として水酸化物を用いる場合には、水が生成するため、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンと、ベンゼン、トルエン、キシレン、クロロベンゼン等の溶媒を仕込み、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパンのアルカリ金属塩を

## 特開平1-246247(3)

調整し、生ずる水を溶媒との共沸混合物として除去したのち、溶媒を非プロトン性極性溶媒に交換し、ニトロベンゼン類と縮合させる方法と、塩基として水酸化物以外を用いる場合には、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ニトロベンゼン類と、塩基、非プロトン性極性溶媒すべてを仕込み1段で縮合を行わせる2通りの方法がある。

反応温度は100-150°Cで好ましくは120-140°Cである。

また反応時間は1-2時間で十分である。

反応終了後、塩基、生成したハロゲン化アルカリを除去し、反応液中に水を加えるとジニトロ化合物が得られる。

このジニトロ化合物を接触還元により、目的の新規ジアミンを合成する。

還元反応の溶媒としてはジニトロ化合物が可溶で原料、生成物に不活性なものであれば限定されるものではなく、アルコール類、エーテル類、エステル類で、具体的にはメタノール、エタノール、

エーテル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、酢酸ブチル等が挙げられる。

触媒としては、一般に接触還元用に用いられる金触媒を用いればよく、工業的にはパラジウム触媒を使用するのが好ましい。使用量はジニトロ化合物に対して0.1-5重量%である。

反応温度は40-100°Cの範囲が好ましく、反応圧は4-10kg/cm<sup>2</sup>の範囲が好ましい。

反応は、原料、触媒、溶媒を仕込み、所定の温度で攪拌下で水素を導入して反応を行う。反応の終点は水素吸収量によって決定できる。

反応終了後、触媒を口別し、溶媒を留去すると目的の新規ジアミンが得られる。

以下、実施例により本発明を詳細に説明する。

## 実施例1

温度計、攪拌器、冷却管を備えた500mℓ四ッ口フラスコに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン67.2g(0.2モル)、4-クロロ-2-トリフルオロメチルニトロベンゼン108.6g(0.48モル)、炭酸カリウム67.2g、N、

Nジメチルアセトアミド300mℓを仕込み、約1時間で130°Cまで昇温させた。このままの温度で1時間反応させた。室温まで冷却後、KCl、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等を口別した。口液を攪拌しながら200mℓの水を加えジニトロ化合物を析出させ、口別しメタノールで洗浄後、乾燥して、2,2-ビス[(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンの黄色結晶を得た。収量121.3g(収率84.9%)、純度97.8%(HPLC)、m.p.172.0-173.7°C、

$^{19}\text{F}$  nmr、 $\delta$ CFCl<sub>3</sub> - 62.19 ppm(S, 6F, -CF<sub>3</sub>)  
- 64.43 ppm(S, 6F,  $\frac{\text{CF}_2}{\text{CF}_3}$ )

この2,2-ビス[(4-ニトロ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン104g(0.14モル)、5%Pd/C1g、酢酸エチル200gを1ℓSU5加圧反応器に仕込み、所定量の水素が消費されるまで2時間反応を行った。室温まで冷却後、触媒を口別し、溶媒を留去して、2,2-ビス[(4-アミノ-2-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンの

黄色ワックス状物を得た。収量98.7g(収率96.5%)、純度99.5%(HPLC)、一部をn-ヘキサンにて処理し結晶化した。m.p.58.0-60.5°C、

$^{19}\text{F}$  nmr、 $\delta$ CFCl<sub>3</sub> - 61.01 ppm(S, 6F, -CF<sub>3</sub>)  
- 63.57 ppm(S, 6F,  $\frac{\text{CF}_2}{\text{CF}_3}$ )

## 実施例2

温度計、攪拌器、冷却管を備えた50mℓ四ッ口フラスコに2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン3.36g(0.01モル)、4-クロロ-2-トリフルオロメチルニトロベンゼン5.4g(0.024モル)、炭酸カリウム3.36g、N、N-ジメチルアセトアミド15mℓを仕込み、約1時間反応させた。室温まで冷却後、KCl、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>等を口別した。口液を攪拌しながら50mℓの水を加えると、ジニトロ化合物は油状物となった。水をデカンテーションによって除き、ジニトロ化合物をジエチルエーテルに溶解し、硫酸マグネシウムを加え1晩乾燥を行った。エーテルを留去し黄色油状の粗生成物6.9gを得た。純度79.4%(HPLC)塩化メチレン/nヘキサン=1/1でカラム

## 特開平1-246247(4)

クロマトグラフにより2,2-ビス[(4-ニトロ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンのワックス状物を得た。収量5.0g(収率70.2%)純度94.2%(HPLC)

$^{19}\text{F}$  nmr、 $\delta$   $\text{CFCl}_3$  -59.78 ppm(S,6F, - $\text{CF}_3$ )  
-63.43 ppm(S,6F,  $\text{CF}_2$ )

この化合物の赤外吸収スペクトルを第1図に示した。上記、2,2-ビス[(4-ニトロ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパン5.0g(0.007モル)5%Pd/C 0.01g、酢酸エチル10gを50ml SUS耐圧反応器に仕込み、所定量の水素が消費されるまで約3時間反応を行った。室温まで冷却後、触媒を口別し、溶媒を留去して、2,2-ビス[(4-アミノ-3-トリフルオロメチルフェノキシ)フェニル]ヘキサフルオロプロパンの黄色ワックス状物を得た。

収量4.35g(収率95.0%)、純度94.6%(HPLC)。

$^{19}\text{F}$  nmr、 $\delta$   $\text{CFCl}_3$  -62.64 ppm(S,6F, - $\text{CF}_3$ )  
-63.53 ppm(S,6F,  $\text{CF}_2$ )

なお、このものの赤外吸収スペクトルを第2図に示した。

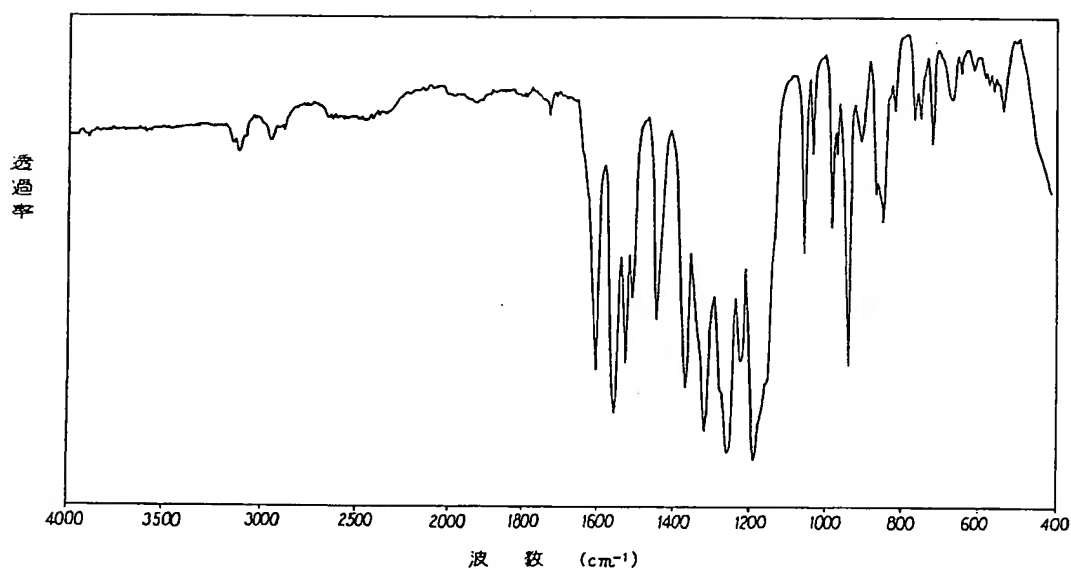
〔発明の効果〕

本発明の新規な含フッ素芳香族ジアミンはポリイミド、ポリアミド等の塩基成分として優れたものであり、これにより得られる重合体は、耐熱性に優れ、耐湿性の向上、誘電率の低下をはかることができる極めて有用なものである。

特許出願人 セントラル硝子株式会社

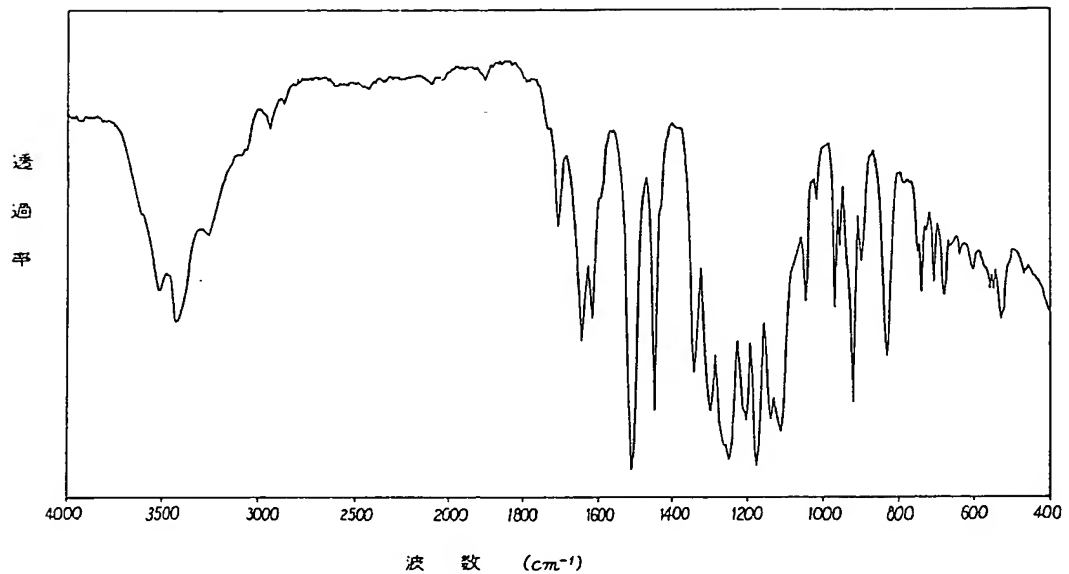
代理人 弁理士 坂本栄一

第1図



特開平1-246247(5)

第2図



## 手続補正書 (方式)

平成元年5月10日

特許庁長官 吉田文毅殿

## 1. 事件の表示

昭和62年特許願第301783号

## 2. 発明の名称

新規な含フッ素芳香族ジアミンおよびその製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 山口県宇部市大字沖宇部5253番地

名称 (220) セントラル硝子株式会社

代表者 和田 角 平

## 4. 代理人

住所 東京都杉並区堀ノ内一丁目8番3-607号

郵便番号166 電話(03)311-0665

氏名 (7098) 弁理士 坂本 栄一

## 5. 補正命令の日付

発送日: 平成1年4月25日

## 6. 補正の対象

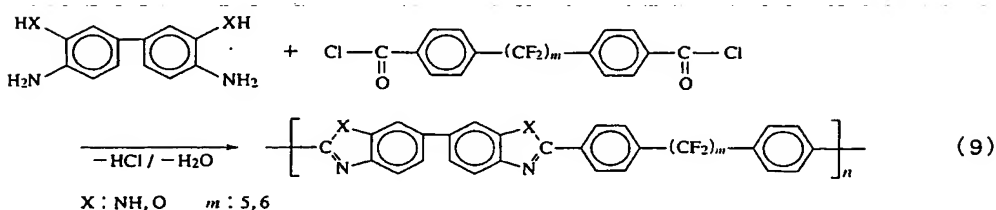
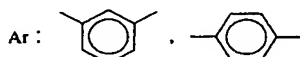
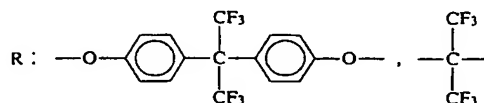
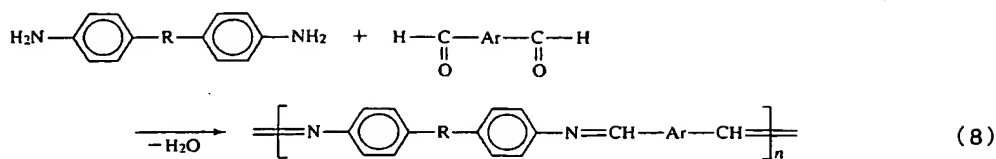
(1) 明細書の「図面の簡単な説明」の項目およびその内容

## 7. 補正の内容

明細書の第12頁第8行の「----である。」の次に行を変えて次の文章を挿入する。

## 「4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明化合物の製造中間体であるニトロ化物の赤外吸収スペクトルを示す。また第2図は本発明化合物の赤外吸収スペクトルを示す。」



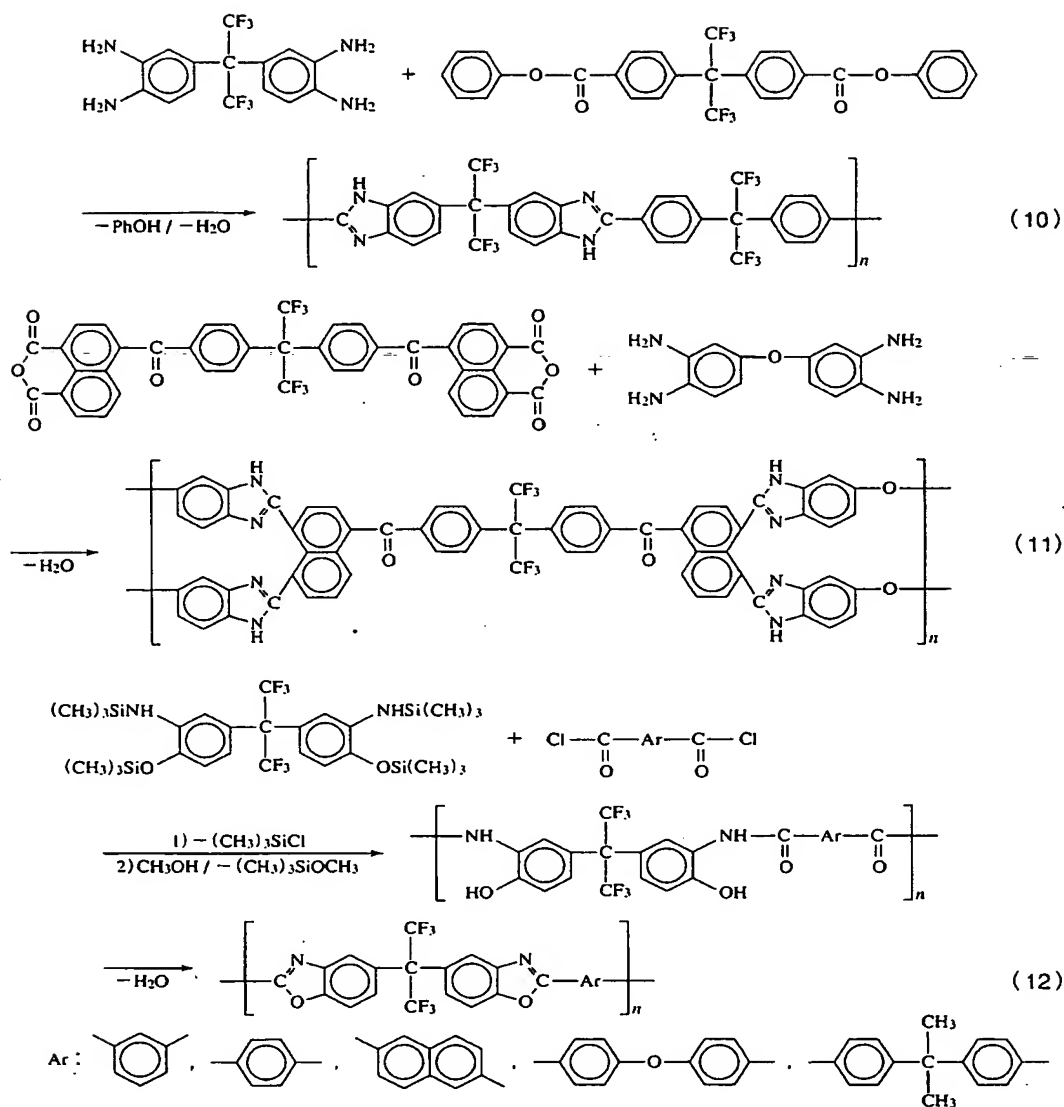
## 6. 含フッ素ポリベンゾアゾール類

高強度高弾性率を有する線状複素環ポリマーが、プリント版やLSI用層間絶縁膜素材として再び注目されている<sup>30), 31)</sup>。ポリベンゾイミダゾール、ポリベンゾオキサゾールの含フッ素体が初めて合成されたのは1970年である(式(9))<sup>32)</sup>。その熱安定性はペルフルオロアルキレン鎖のないフッ素の非置換体と比べていくらか劣る。

ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有する可溶性の含フッ素ポリベンゾイミダゾールが、2,2-ビス(3,4-ジアミノフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンと2,2-ビス(4-カルボキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンのジフェニルエステルとの熔融重縮合反応によって合成されている(式(10))<sup>33)</sup>。

ナフタレン環を有する含フッ素ポリベンゾイミダゾールが、ヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するナフタレンテトラカルボン酸二無水物から合成されている(式(11))<sup>34)</sup>。このポリマーの軟化温度、分解温度はそれぞれ460℃、490℃である。

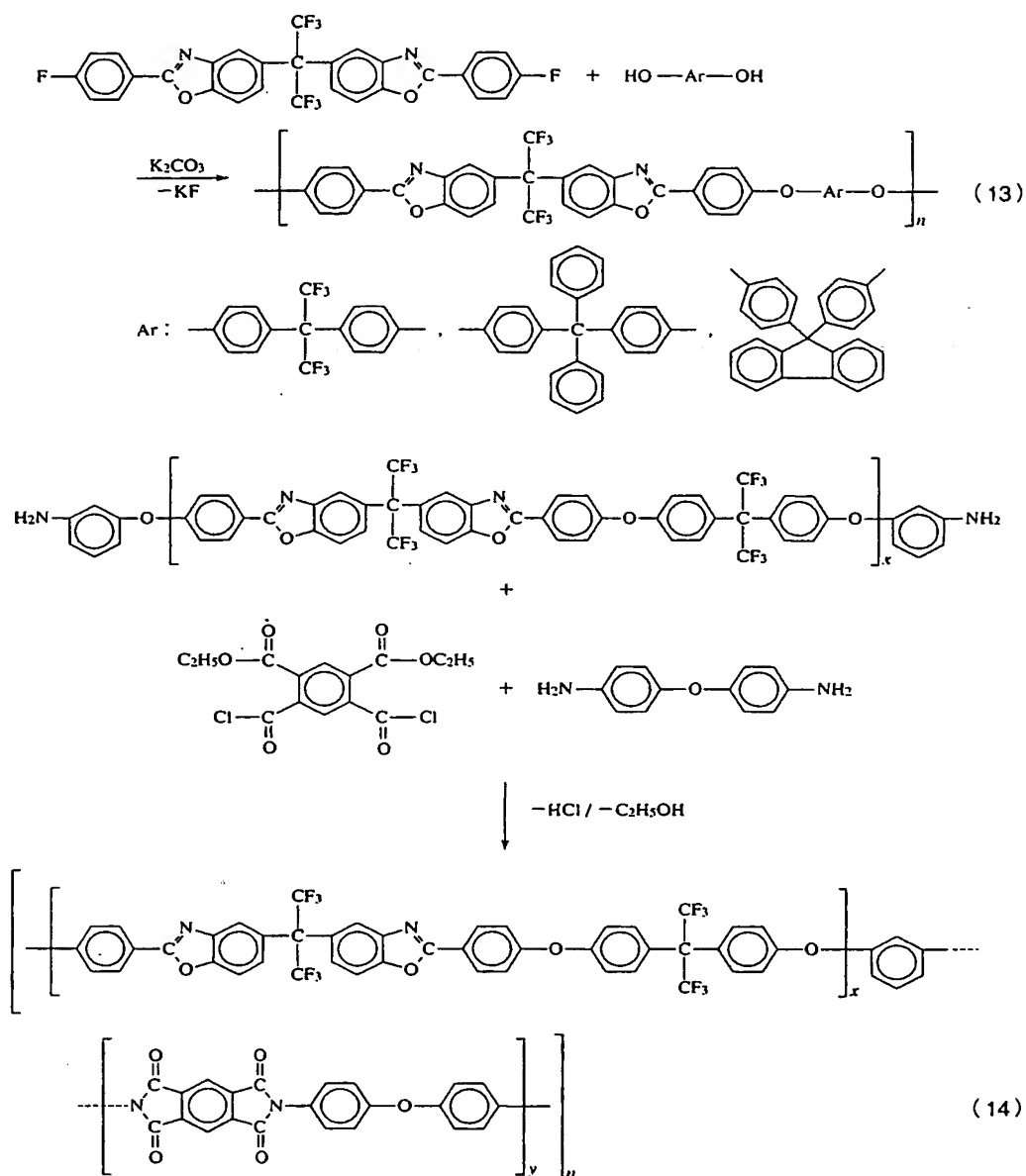
2,2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパンの求核性が低いために、カルボン酸ジクロリドとの反応からは、従来法によって高分子量のポリ(o-ヒドロキシアミド)(ポリベンゾオキサゾールの前駆体)を得ることはできない。N,O-トリメチルシリル化合物を用いた二段階反応により、含フッ素ポリベンゾオキサゾールの高分子量体が初めて合成されている(式(12))<sup>35)</sup>。ポリ(o-ヒドロキシアミド)は多くの汎用溶媒に溶解し、強靱なフィルムを与える。ポリベンゾオキサゾールのガラス転移温度は260～325℃、10%重



量減少温度は 530 ~ 560 °C (窒素下) と、高い耐熱性を有する。

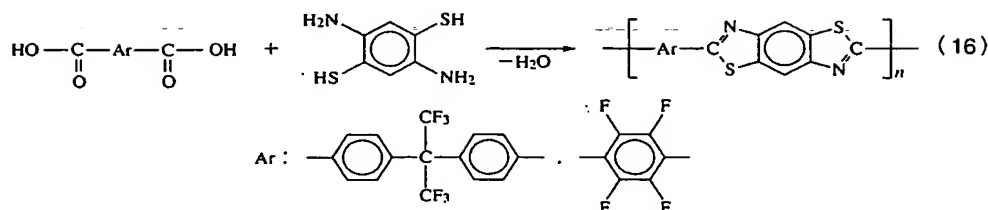
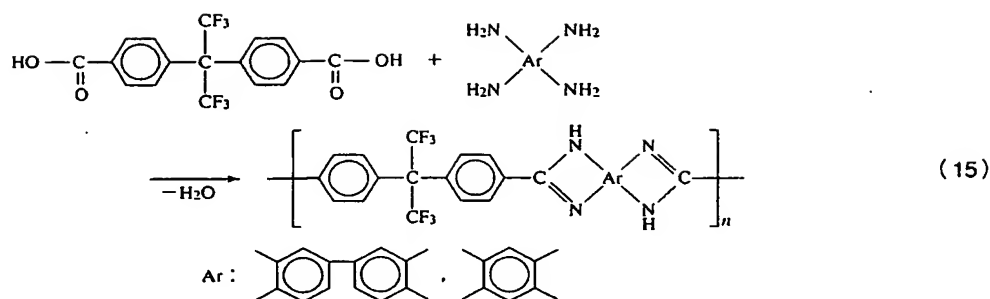
ベンゾオキサゾール環によって活性化されたジフロリドからは、芳香族求核置換重合により、非プロトン性極性溶媒に可溶で熔融可能な含フッ素ポリベンゾオキサゾールの高重合体が得られている(式(13))<sup>56)</sup>。そのガラス転移温度、分解開始温度はそれぞれ 241 ~ 291 °C, 500 ~ 510 °C である。この反応を利用して末端にアミノ基を導入した含フッ素ベンゾオキサゾールオリゴマーが合成され、ブロック共重合体へ誘導されている(式(14))<sup>57), 58)</sup>。





最近、縮合剤兼溶媒に五酸化リン/メタンスルホン酸混合物またはポリリン酸を用いる直接重縮合反応により、一連の含フッ素ポリベンゾイミダゾール(式(15))<sup>50)</sup>、ポリベンゾオキサゾール<sup>7)</sup>、ポリベンゾビスチアゾール(式(16))<sup>60)</sup>の高分子量体が合成されている。

これらのヘキサフルオロイソプロピリデン基を有するポリマーはいずれも非晶性で、一部の



ポリマーはクロロホルム、テトラヒドロフランなどの汎用溶媒にも溶解し、強靱なフィルムを与える。ガラス転移温度はポリベンゾイミダゾールで 330℃、ポリベンゾオキサゾールで 295℃、ポリベンゾビスチアゾールで 327℃、5%重量減少温度はいずれも 500℃以上(空气中)であり、イソフタル酸、テレフタル酸から誘導されるフッ素の非置換体<sup>61), 62)</sup>に匹敵する。テトラフルオロ-*p*-フェニレン構造を有するポリベンゾビスチアゾールは高結晶性で、濃硫酸中でネマチック液晶を形成する。

## 7. その他の含フッ素芳香族系ポリマー

もっとも重要なポリカーボネートは、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノール A)から誘導される。代表的なエンジニアリングプラスチックの一つであり、耐熱性、耐衝撃性、高屈折率、透明性、自己消火性などの優れた特性を併せもつ<sup>63), 64)</sup>。含フッ素ポリカーボネートが、2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロパン(ビスフェノール AF)から初めて合成されたのは1981年である<sup>65)</sup>。フッ素含量の広く異なる含フッ素ポリカーボネートが<sup>6</sup>、ビスフェノール AF/ビスフェノール A 混合物とトリクロロメチル=クロロホルメートから液-液二相系界面重縮合反応により合成され、その物性がフッ素含量と関連づけて詳しく報告されている(式(17))<sup>66)</sup>。

この含フッ素体はビスフェノール A ポリカーボネートの溶解する溶媒に加えて、アセトン、酢酸エチルなどの汎用溶媒にも溶解する。フッ素含量が増すにしたがい、水に対する平衡接触角(84～91°, 空气中, 25℃)が大きくなる。ガラス転移温度(149～169℃), 10%重量減少温度(429～460℃, 空气中), 500℃での重量残存率(37～57%)も著しく上昇する。ビスフェ